

국내 지하수 수질 자료의 신뢰성 평가

최인규^{1,2} · 박영운^{2,3} · 유재영^{2,*}

¹한국농어촌공사

²강원대학교 지질·지구물리학과

³한국녹색지구환경연구소

요약

국내에서 지하수 데이터베이스가 운영되지만 수질 자료가 충분치 않고 그 신뢰성이 확보되지 않아 자료의 이용에 제한이 있으므로 수질 데이터베이스를 제대로 구축하고 활용하기 위해서는 먼저 수질 자료에 대한 신뢰성 확보가 필요하다. 이 연구에서는 지하수 수질 자료를 이론적 판단 기준과 투키 박스 도시법에 근거한 통계적 판단 기준으로 신뢰성과 유의범위를 평가하는 방법을 제시하였다. 이론적 판단 기준은 과학적 상식과 지구화학적 이론에 근거하여 설정한 기준이다. 이 연구에서 사용한 수질 자료는 한국농어촌공사의 농어촌지하수넷에 공개된 2,400여개의 자료이다. 이들 자료에 대한 검토 결과 이론적 판단 기준에 따라 기각하여야 하는 값들이 발견되었으며, 통계적 판단 기준에 따라 그 신뢰성을 재검토하여야 하는 값들도 발견되었다. 투키 박스 도시법에 의해 판단된 유의 범위 내 지하수의 수온, pH, ORP, EC 및 TDS 자료는 전체의 60.0 ~ 97.7%의 범위를 차지하였다. 수온, pH, ORP, EC 및 TDS의 유의범위는 각각 11.0 ~ 21.7°C, 5.1 ~ 8.6, -121 ~ 218 mV (보정이 필요함), 0.5 ~ 565 µS/cm 및 0.3 ~ 301 mg/L로 계산되었으며 이 범위를 벗어난 자료는 추가적인 평가를 통해 자료의 신뢰성을 평가해야 된다. 기각된 자료의 원인은 자료등록 시 발생한 오류, 측정 장비의 이상, 전문지식의 부족으로 인한 것으로 해석되었으며 이를 개선하여 자료의 신뢰성을 확보하기 위해서는 관련 분야의 매뉴얼을 작성하고 정기적인 교육을 통해 오류발생을 최소화하며 데이터베이스 시스템에서 이상값을 인지하여 이를 보완할 수 있는 시스템 개발이 필요하다.

주요어: 지하수 수질, 데이터베이스, 이론적 통계적 판단 기준, 투키 박스 도시법

In-Kyu Choi, Youngyun Park and Jae-Young Yu, 2017, Evaluation for reliability of groundwater quality in Korea. Journal of the Geological Society of Korea. v. 53, no. 2, p. 303-312

ABSTRACT: A few nationwide groundwater databases have been operated in Korea, but they have insufficient and lack-of-credibility water quality data. An appropriate groundwater management requires well equipped databases with reliable water quality data set. This study proposes theoretical and statistical criteria to test the reliability of water quality data. The theoretical criteria are prepared from the scientific reasoning, especially based on geochemical theories. The statistical criteria were set by the threshold values calculated from the Tukey box plot. Application of the criteria reveals that some of the data would be rejected and some others should be reevaluated. Approximately 24,000 dataset was extracted from <http://www.groundwater.or.kr> and used for the test. The water quality data within the threshold boundaries occupy 60.0 ~ 97.7% of the whole. The confidence range of the pH, ORP, EC, and TDS is 11.0 ~ 21.7°C, 5.1 ~ 8.6, -121 ~ 218 mV (some correction needs), 0.5 ~ 565 µS/cm, and 0.3 ~ 301 mg/L, respectively. The abnormal values outside threshold limits need to check if there is any determined error in measurement. The main reasons for having abnormal values are probably incorrect input of the values malfunctioning of the equipments, and lack of the corresponding knowledge. To improve reliability of the dataset, it is necessary to follow verified instructions and guides to practice approach groundwater quality measurement and management, to provide regular training for the minimization of significant errors, to develop a database system being able to automatically screen abnormal values out.

Key words: groundwater quality, database, theoretical statistical criteria, Tukey box plot

(In-Kyu Choi, Korea Rural Community Corporation, Naju 58217, Republic of Korea; In-Kyu Choi, Youngyun Park and Jae-Young Yu, Department of Geology, Kangwon National University, Chuncheon 24341, Republic of Korea; youngyun, Park, Green Earth Environment Institute of Korea, Kangwon National University, Chuncheon 24341, Republic of Korea)

* Corresponding author: +82-33-250-8557, E-mail: jyu@kangwon.ac.kr

1. 서론

최근 30년 동안 국내 연강수량은 지속적으로 증가하였으나 2013년부터 전국적으로 연강수량이 적게는 6.4에서 많게는 698.4 mm까지 감소하였다(NCDSS, 2017). 강수량 감소는 지하수와 지표수의 양을 감소시켜 수자원의 이용 제약은 물론 수질악화 등을 유발할 수 있다.

우리나라는 일찍이 지하수의 중요성을 인식하고 이를 효율적으로 관리하기 위해 정부 중심의 지하수 관측망(국가지하수관측망, 보조지하수관측망, 지하수 수질관측망 및 해수침투관측망)을 운영하고 있으며 이를 통해 관측된 자료들을 국가지하수정보센터에서 실시간으로 제공한다(NGIC, 2017). 또한 한국농어촌공사에서는 2001년부터 지하수자원관리를 통해 지하수에 대한 수량 및 수질 등의 기본 자료를 조사 및 평가하여 농어촌 지역의 지하수를 관리하는 방안을 수립하는데 기초자료로써 활용하고 있으며, 2016년까지 85개 지역에서 지하수자원관리가 수행되었다(RGN, 2017).

국내에 지하수 자료가 축적되면서 K water와 한국농어촌공사를 중심으로 이들 자료들에 대한 데이터베이스를 구축하여 각각 운영하고 있다. 이들 데이터베이스에는 많은 자료를 포함하고 있으며 이들 자료들은 활발한 연구들이 활발히 수행되고 있다(Lee and Song, 2007; Park *et al.*, 2012). 그러나 이들 데이터베이스는 수문학적 자료 위주로 구성되어 있는 반면 수질 자료는 잘 갖춰지지 않은 상태이며, 특히 현장수질측정치 및 화학 조성 등의 자료가 제대로 구비되지 않아 이 부분의 보완이 시급한 실정이다.

국내 관련 기관 및 기업들에 의해 현재까지 축적된 지하수 수질 자료는 매우 방대한 양일 것으로 추측된다. 이들 자료를 충분히 활용하기 위해서는, 먼저 수질 자료를 통합하여 데이터베이스 시스템을 구축하고 시스템 내에서 신뢰성 평가를 통해 축적된 수질 자료를 쉽게 선별할 수 있어야 한다. 신뢰할 만한 수질 자료란 적합한 시료 채취 및 분석 방법을 통해 얻어진 타당한 화학적 자료를 의미하는 것이다. 최근 현장수질측정, 시료채취 및 화학분석 시 발생하는 오류로 인해 데이터베이스 내 자료의 신뢰성에 대한 논의가 지속적으로 이루어지고 있으며 자료의 신뢰도를 향상시키기 위한 노력들이 이루어지고 있

다(Yi *et al.*, 2005). 그러나 아직까지 수질 자료 전반에 대한 자세한 신뢰성 검증은 이루어지지 않은 실정으로 자료의 활용에 제약이 따르기도 한다. 우선적으로 지하수 수질 자료의 신뢰성을 확보하기 위해서는 충분히 검증된 측정 장비의 사용 및 정도관리 매뉴얼에 따라 여러 조사기관에서 같은 방식으로 수질자료를 획득하는 것이 필요하며 자료를 데이터베이스에 등록시키기 전에 자료의 신뢰도를 평가하는 과정이 포함되어야 한다(NIER, 2012). 또한 데이터베이스 내에서도 자료의 평가, 관리 및 추출을 효율적으로 수행할 수 있는 시스템을 개발하여 자료활용의 효율성을 높이는 것이 필요하다.

이 논문의 목적은 지하수 수질 자료의 신뢰성을 평가하는 방법을 제안하고 신뢰도를 향상시킬 수 있는 방법을 살펴보는 것이다. 또한, 지하수 수질 데이터베이스 구축 시, 통계적인 방법과 함께 지구화학적 이론을 사용하여 신뢰성을 평가 한 후, 신뢰성이 너무 낮은 자료를 걸러낼 수 있는 기준을 제시하는 것이다.

2. 연구방법

2.1 자료수집

한국농어촌공사에서 운영하는 농어촌지하수넷(www.groundwater.or.kr)은 해당 공사에서 수집된 지하수의 기초자료를 제공한다(RGN, 2017). 이번 연구에서는 2010년부터 2015년까지 농어촌지하수넷에 등록된 24,485개의 현장수질과 2,594개의 화학조성 자료들을 수집하였다. 2010년부터 2015년까지 개발된 관정들의 심도는 전체의 95%가 150 m 이내였으며 전체의 0.1%는 500 m 이상으로 최근에 지열냉난방시스템 사용으로 인해 개발되는 사례가 점차 증가하고 있다. 개발된 관정의 용도는 농업용, 생활용 및 공업용이 각각 62.9, 36.3 및 0.6%였다.

2.2 자료의 신뢰성 판단 기준

지하수 수질 자료의 신뢰성을 판단하는 기준을 두 가지 측면에서 설정하였다. 하나는 과학적 상식과 지구화학적 원리에 위배되는지 여부를 평가한 이론적 판단 기준(theoretical criteria)이고 다른 하나는 투키 박스 도시법(Tukey box plot)에 근거한 통계적 판단 기준(statistical evaluation)이다. 이 연구

에서 살펴본 수질 항목은 수온, pH, 산화-환원 전위 (ORP; oxidation-reduction potential), 전기전도도 (EC; electric conductivity), 총용존고형물질량(TDS; total dissolved solids), Ca-Na-K-Mg 등의 양이온 함량 및 Cl-CO₃-SO₄ 등의 음이온 함량이다. 이 연구에서는 이들 수질 항목 각각에 대해서 또는 몇몇 수질 항목들 간의 관계를 이용해서 이론적 판단 기준과 통계적 판단 기준을 살펴보았다. 이론적 판단 기준에 위배되는 값들은 절대적으로 기각하여야 할 값들이며, 통계적 판단 기준에 위배되는 값들은 이상값(abnormal)으로 기각을 고려해볼 직한 값들이다.

지하수 수질 자료에서 이상값을 판단하기 위해 누적도수분포곡선의 변곡점으로부터 추정하는 방법(Tennant and White, 1959), 평균 또는 중앙값과 표준편차로부터 구분하는 방법(Hawkes and Webb, 1962; Tukey, 1977), 투키 박스 도시법(Tukey box plot)을 이용하는 방법 등 다양한 방법들이 사용된다(Moon *et al.*, 2014). Reimann *et al.* (2005)은 이들 평가방법들 중에 투키 박스 도시법이 시료의 개수나 분포에 영향을 덜 받으며 10% 미만의 이상값을 갖는 자료에 적합하다고 하였다. 이번 연구에서는 투키 박스 도시법을 사용하였으며 투키 박스 도시법에서 문턱값의 설정은 하는 방법은 Moon *et al.* (2014)의 방법을 따랐다.

수집된 자료에서 상위 및 하위 문턱값의 범위 밖의 값들은 이상값으로 분류하였으며 이상값은 추가적인 평가방법을 통해 그 신뢰성 여부를 평가하길 권고한다. 이 연구에 사용된 자료 중 일부는 시료 채취 및 분석 방법에 있어 일부 오류가 있는 것으로 판

단되기도 하였지만, 우선 모든 자료에 대해 자료 취득을 위한 방법이 정상적이었다고 가정하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 수온

수온은 1.7 ~ 187°C로 매우 넓은 범위를 보였고 중앙값은 16.5°C였다. 이 범위는 최근까지 국내에 보고된 지하수 수온의 범위보다 넓은 값으로 이상값이 포함된 것으로 판단할 수 있다. 국내에서 수온의 유의범위를 계산한 사례가 없으므로 적절한 유의범위를 평가할 수 있는 방법이 필요하다.

3.1.1 이론적 판단 기준

지하수로 존재하기 위해서는 주어진 깊이에서 얼거나 끓지 말아야 한다. 지하수의 깊이가 약 150 m 정도라면 정수압(hydrostatic pressure; P_h)은 아래와 같이 계산된다:

$$P_h = 150 \text{ m} \times 1,000 \text{ kg/m}^3 \times 9.807 \text{ m/s}^2 = 1.47 \text{ MPa}$$

이 압력에서의 순수한 물의 어는점과 끓는점은 각각 -0.1 (-0.0073 × 14.7 = -0.1073; Sharp, 1988) 및 197°C 정도로 계산된다. 따라서 수온이 -0.1°C보다 낮거나, 197°C보다 높은 지하수의 수온 자료는 기각하여야 한다. 수집된 자료 중 -0.1°C보다 작거나 197°C보다 높은 자료는 없었다. 지하수의 어는점은 압력에 의한 영향이 미미하며, 끓는점은 압력이 감소할수록 낮아진다.

3.1.2 통계적 판단 기준

국내에서 지하수 수온이 가장 높은 지역 중에 하나인 강화도 석모도에서 지하수 수온은 43.3 ~ 68.6°C 범위를 갖는다(Kim *et al.*, 2008). 이와 같이 수온이 매우 높은 경우도 있지만 대부분의 지하수는 이보다 낮다. 투키 박스 도시법을 이용하여 수집된 자료의 유의범위를 정하였다. 수집된 자료의 유의범위는 11.0 ~ 21.7°C로 계산되었으며 이 범위에 전체 자료의 96.9%가 포함되었다(그림 1). 그러나 유의범위를 벗어나 이상값의 범위에 포함되더라도 이 자료가 무조건 틀리다고는 할 수 없으며 측정된 지점의 주

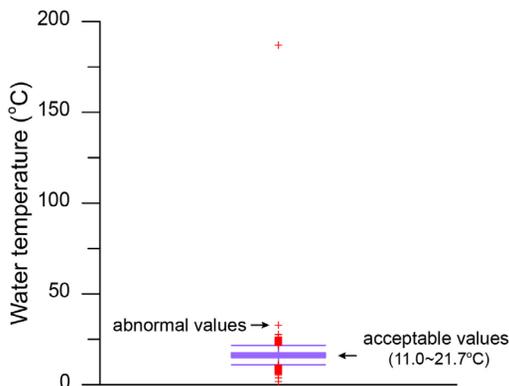


Fig. 1. Tukey box plot of groundwater temperature from 2010 to 2015 in Korea.

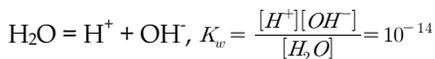
변 정보 및 다른 성분과의 상관관계를 고려하여 자료의 기각 여부를 결정해야 된다. 이번 연구결과는 미국 환경국에서 보고한 천부지하수의 수온(2.8 ~ 25°C)의 범위에 비해서 상대적으로 좁은 범위를 보였지만 (USEPA, 2017), 대기 및 지질특성에 따라 지하수 수온이 다를 수 있으며 또한 미국은 실제로 관측되는 자료이고 이번 연구에서 제시한 것은 통계적인 범위이므로 차이를 보일 수 있다.

3.2 pH-ORP

pH는 1.6 ~ 16로 매우 넓은 범위를 보였다. ORP는 전체 자료 중에 중 59%가 누락되었으며 -199 ~ 532 mV로 매우 넓은 범위를 보였다. pH와 ORP는 산화-환원환경에 대한 정보를 제공하고 반응의 종류와 방향을 결정하는 요소로서 지구화학 모델링 수행 시 매우 중요하다.

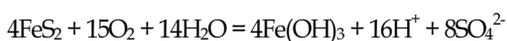
3.2.1 이론적 판단 기준

물의 해리반응에 기초하여 자연에서 물의 pH가 14를 넘는 것은 매우 어려운 일이다. 25°C에서 물의 해리반응과 반응상수는 다음과 같다(Langmuir, 1997):



또한, 지하수의 pH가 증가하면 규소의 용존 화학종인 H_3SiO_4 와 $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ 의 반응으로 인한 완충작용으로 인해 pH가 13.1보다 높은 값을 갖는 것은 거의 불가능하다(Langmuir, 1997). 따라서 지하수의 pH가 13.1보다 높은 자료는 기각하여야 한다. pH가 13.1보다 높아 기각된 자료는 1개로 대부분의 자료들은 13.1보다 낮은 값을 보였다.

산성광산배수(AMD; acid mine drainage)가 분포하는 일부지역에서는 pH가 5.0 이하를 보이기도 하지만 이러한 경우에는 EC가 따라서 높아진다. AMD는 주로 황철석의 산화에 의해 발생하는데, 이 황철석의 산화는 자연계에서 pH를 가장 많이 낮출 수 있는 것으로 알려져 있다(Nordstrom, 1982). 황철석의 산화 및 철의 침전에 의한 전체 반응은 아래와 같이 나타낼 수 있다:



모든 수소 이온과 황산이온이 이 반응으로부터 온다고 가정하고, 위 반응 계수에 따라 황산이온의 배출량을 계산해보면 다음과 같다:

$$\text{mg/L SO}_4 = 10^{\text{pH}} / 2 \times 96,060$$

(예, pH=2일 때 480 mg/L SO_4)

발생한 산성 배수는 이동하는 동안 중화되어 pH가 높아지며, 황산이온은 오염 등에 의해 추가로 늘어날 수 있는 반면 지하수에서 잘 제거되지 않으므로(Yu and Heo, 2001), 위에서 계산된 황산이온의 양은 최소값이다. 만일 화학 분석이 정확하다면, 위와 같이 계산된 황산이온의 농도보다 낮은 값을 갖는 지하수의 pH는 기각되어야 한다. 계산된 황산이온의 양에 의한 전기전도도는 다음 식에 의해 계산될 수 있다(Langmuir, 1997):

$$\text{EC} (\mu\text{S}/\text{cm}) = \text{SO}_4 (\text{mg}/\text{L}) / k (k=0.40\sim 0.67)$$

이와 같이 계산된 EC는 최소값으로, 실제로는 이보다 훨씬 높아야 하므로, 주어진 pH에서 측정된 EC가 계산값보다 낮으면 기각하여야 한다. 이 연구 사용된 지하수질 자료 중 EC가 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 보다 낮은 자료들에 대해 얻은 $k=0.53$ 이다('3.3 EC와 TDS' 참조). 위 계산에 근거하여 기각한 지하수는 3개, 전체의 0.01%로 pH가 1.6 ~ 2.5의 범위를 보였으나 EC는 43 ~ 545 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 의 범위를 보였다.

수용액의 ORP는 물의 안정 영역에 의해 그 상한과 하한이 정해진다. 흔히 이용되는 물의 상한과 하한은 아래 식과 같이 표현할 수 있다:

$$\text{상한: ORP(V)} = 1.23 - 0.059 \text{ pH} (\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O})$$

$$\text{하한: ORP(V)} = -0.059 \text{ pH} (2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2)$$

위의 식은 25°C, 수소 및 산소 분압이 1기압일 때의 경계를 나타내지만, 온도, 압력 및 분압이 어느 정도 다르더라도 크게 바뀌진 않는다. 이번에 검토된 지하수 자료의 pH 및 ORP가 위 범위 밖으로 벗어나는 것은 없었다(그림 2).

일반적으로 pH와 ORP는 서로 반비례 관계를 보인다. ORP는 반응의 종류를 결정하며 그 반응이 진

행되는 동안에 H^+ 를 발생하여 pH를 변화시켜 물의 안정영역에서 불규칙하게 분포한다. 또한 물의 종류에 따른 분포영역도 여러 연구자들에 의해 제시되었다(Baas-Becking *et al.*, 1960; Garrels and Christ, 1965; Stumm and Morgan, 1996). pH와 ORP의 각각 유의범위에 포함된 자료의 상호관계를 평가하였다. 2015년도를 제외한 대부분의 자료들이 기울기 -0.4를 보이는 경향성이 뚜렷이 관찰되었다. 일반적으로 지하수는 대기와 접하거나 전이환경 영역에 도시가 되지만(그림 2의 A와 B) 이번 연구에 수집된 자료들은 전이환경 또는 대기와 격리된 환경에 도시되었다(그림 2의 B와 C). 이것은 최근까지 보고된 값에 비해서 약 150~200 mV 낮은 값으로 ORP 전극을 보정하지 않아서 나타난 것으로 해석된다. 수집된 자료들 중에 2010년 전라북도 남보지구에서 측정된 자료는 ORP 보정이 이루어졌으며 이들 자료들은 이전의 연구결과처럼 그림 2의 A와 B의 영역에 도시되었다. 따라서 대부분의 ORP 자료들이 측정 후 보정 없이 그대로 데이터베이스에 등록된 것으로 판단되며 향후 이들 자료를 사용할 때 이와 같은 사항을 고려해야 될 것이다.

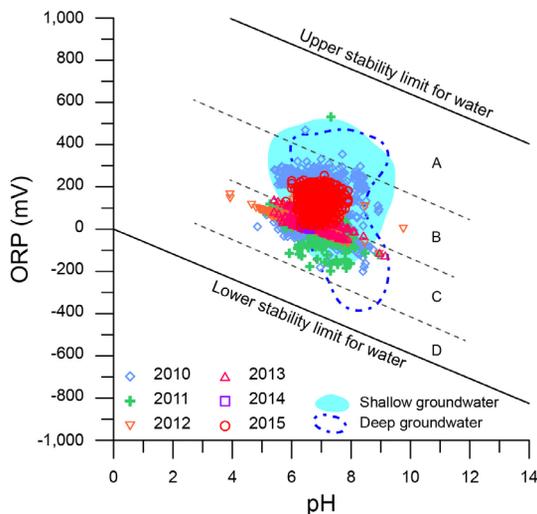


Fig. 2. Relationship between pH and ORP showing redox environment of groundwater from 2010 to 2015 in Korea modified from Garrels and Christ (1965). The ranges of shallow and deep groundwater were set by Baas-Becking *et al.* (1960) (A=environmental contact with atmosphere; B=transitional environment; C=environment isolated from the atmosphere; D=euxenic marine environment).

3.2.2 통계적 판단 기준

이론적 판단 기준으로 기각된 자료들을 제외한 나머지 자료들의 pH는 1.6 ~ 11.9의 범위를 보였고 중앙값은 6.8이었다. 이 자료들을 투기 박스에 도시하면 pH의 유의범위는 5.1 ~ 8.6로 계산되었다(그림 3a). 이 자료들의 60.0%가 계산된 유의범위에 포함되었다.

ORP는 이론적 판단 기준으로 기각된 자료들이 없으므로 모든 자료들을 투기 박스에 도시하면 유의 범위는 -121 ~ 218 mV이며 중앙값은 34 mV였다(그림 3b). 전체 자료의 97.5%가 유의범위에 포함되었다.

3.3 EC와 TDS

EC는 지하수의 용존 성분의 양을 간접적으로 나타내는 요소로서 야외조사 시 매우 유용하게 사용되는 요소이다. 수집된 자료의 EC는 0.5~12,500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 의 범위를 보였다. 최소값은 일반적인 지하수에 비해서 상대적으로 낮은 값을 보이지만 최대값은 해수 침투 또는 오염이 발생된 지역에서 측정될 수 있는 값이다.

TDS는 EC와 같이 측정되는 항목으로 용존 물질의 총량을 질량으로 나타낸 것으로 과거에는 직접 질량을 측정하여 계산하였으나 최근에는 측정된 EC 또는 주 용존 성분들의 농도로부터 변환계수를 이용하여 계산된 값을 사용한다. 수집된 자료에서 TDS는 0.3 ~ 7,800 mg/L의 범위를 보였다

3.3.1 이론적 판단 기준

TDS는 용존 성분의 총량을 나타내는 것으로, 화학 분석이 정확하게 이루어졌다면 분석된 성분의 농도(mg/L)의 합보다 무조건 커야 한다. 화학 분석의 신뢰성은 간접적으로나마 주 용존 성분들의 전하균형(CB; charge balance)을 통해 평가할 수 있다('3.4 용존 성분들의 전하균형' 참조). 화학 분석이 정확하게 이루어졌을 경우, 약간의 무작위오차로 인한 불확실성을 감안했을 때, 측정된 TDS 값이 계산된 TDS 값의 90%보다 작다면 기각하는 것을 권장한다.

EC는 용존 이온 성분의 농도를 간접적으로 나타내는 수질 항목인데, TDS와 아래와 같은 정비례 관계를 갖는다:

$$TDS = k \cdot EC$$

Langmuir (1997)는 k (변환계수) 값이 0.40 내지 0.67 사이의 값을 갖는다고 하였지만 현재 사용되는 측정 장비들은 0.40 ~ 0.99의 변환계수를 사용한다. 이 연구에서는 k는 0.53 정도의 값을 갖는 것으로 나

타났으며(그림 4c와 4d), 기존 연구의 결과보다 약간 낮은 값을 보였다. 한편, EC는 다음과 같이 용존 이온들의 노르말 농도(normality)의 함수로 나타낼 수 있다(Miller *et al.*, 1988):

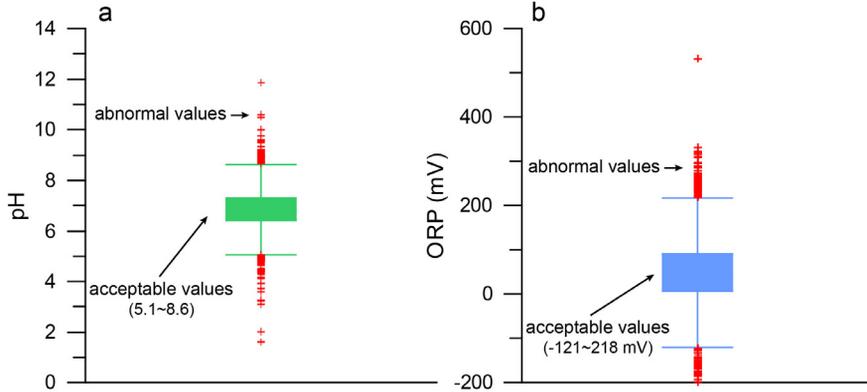


Fig. 3. Distinguishable abnormal values of pH (a) and ORP (b) of groundwater from 2010 to 2015 in Korea using Tukey box plot.

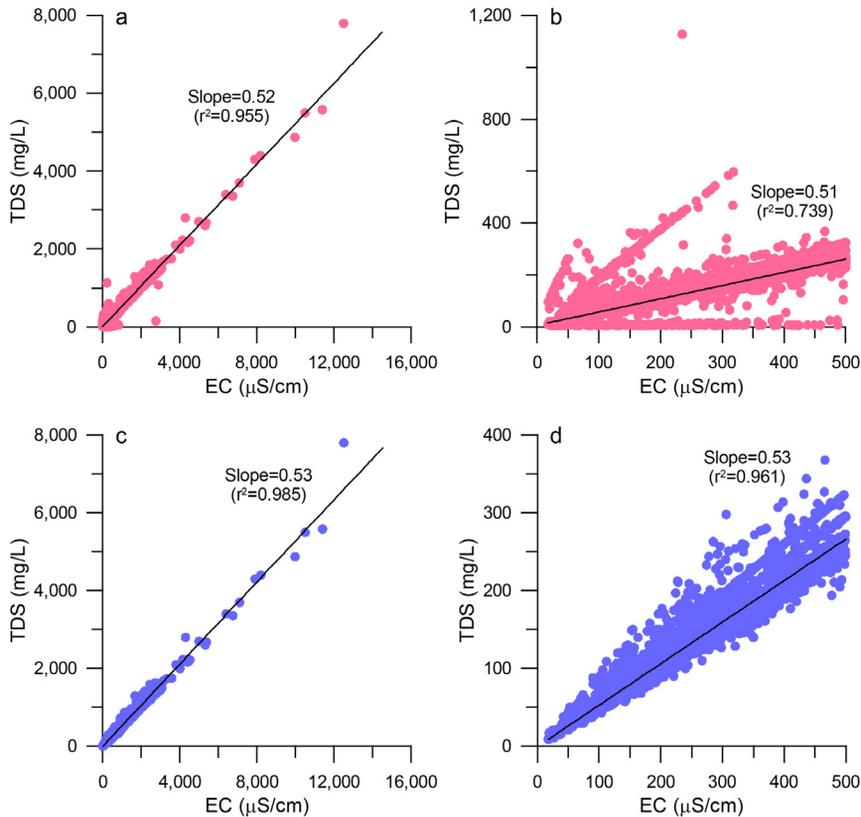


Fig. 4. Relationship between EC and TDS of groundwater from 2010 to 2015 in Korea (a; all data, b; under 500 $\mu\text{S/cm}$, c; all data showing $0.4 < \text{TDS}/\text{EC} < 1.0$, and d; under 500 $\mu\text{S/cm}$ having $0.4 < \text{TDS}/\text{EC} < 1.0$).

$$EC = \sum_i \alpha_i \lambda_i N_i$$

위 식에서 α_i , λ_i , 및 N_i 는 각각 이온 성분 i 의 해리비(dissociation fraction), 당량당 전도도(equivalent conductivity), 그리고 노르말 농도를 나타내며, 일반적으로 자연에서 TDS가 낮은 물은 α_i 는 1, λ_i 는 한계 전도도 λ_i^0 를 갖는다. 이 경우 위 식을 다시 쓰면,

$$EC = \sum_i \lambda_i^0 \frac{C_i}{w_i}$$

위 식에서, C_i 및 w_i 는 각각 이온 성분 i 의 농도(mg/L) 및 당량 무게(equivalent weight)를 나타낸다. 모든 종류의 이온에 대해 $\lambda_i^0 > w_i$ 이므로 항상 EC는 TDS($= \sum_i C_i$)보다 크다. 즉, 비례상수 k 는 항상 1보다 작다. 따라서 수질 자료 중에서 TDS/EC > 1 인 자료들의 EC와 TDS 값의 정확성을 의심하여야 한다. TDS 값은 화학 분석의 결과를 통해 신뢰성을 검증할 수 있으며, 만약 TDS 값이 타당하다면 EC 값을 기각해야 한다. 이렇게 기각된 자료는 377개로 전체의 1.5%이다.

3.3.2 통계적 판단 기준

간이수질 측정 장비에서 측정된 TDS는 주로 EC로부터 계산된 값이므로 이 둘은 매우 높은 상관관계를 가져야 하며 이 관계를 이용하여 EC와 TDS의 유의성을 평가하였다(그림 4). 모든 자료에 대한 회귀직선의 기울기가 0.52 ($r^2=0.955$)였지만(그림 4a)

EC가 감소함에 따라 상관관계가 점차 감소하여 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 이하에서는 결정계수(r^2)가 0.739로 감소하였다(그림 4b). 수집된 자료의 TDS/EC는 0.002 ~ 53.0의 범위를 보였다. EC와 TDS를 다양한 장비로 분석하였을 것이므로 TDS/EC가 0.4 ~ 1.0인 자료만 유의성이 높은 것으로 평가하였다. 전체 자료 중에 97.7%가 신뢰성이 높은 자료로 평가되었으며 신뢰성이 높은 자료들은 EC와 TDS의 상관관계가 값의 변화에 따라 큰 차이를 보이지 않았다(그림 4c와 4d).

EC와 TDS의 투키 박스에 도시하면 각각의 유의 범위는 0.5 ~ 565 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 와 0.3 ~ 301 mg/L이었으며(그림 5), 이들의 각각의 최소값/최대값 0.53 ~ 0.60으로 그림 4c와 4d의 기울기와 비슷하였다.

3.4 용존 성분들의 전하 균형

3.4.1 이론적 판단 기준

수용액은 전기적으로 중성이므로 양이온과 음이온의 총당량은 이론적으로 같아야 한다. 그러나 시료채취, 운반 및 분석과정에서 오염이 발생할 수 있고 분석 장비의 불확실성 오차로 인해 주 양이온 당량의 합과 주 음이온 당량의 합이 차이를 보이는 경우가 있다.

일반적으로 지하수의 화학조성은 주 용존 성분들의 전하의 균형(charge balance, CB)을 이용하여 자료의 유의성을 평가한다. CB는 다음과 같이 계산한다;

$$CB(\%) = \left| \frac{\sum Anion - \sum Cation}{\sum Anion + \sum Cation} \right| \times 100$$

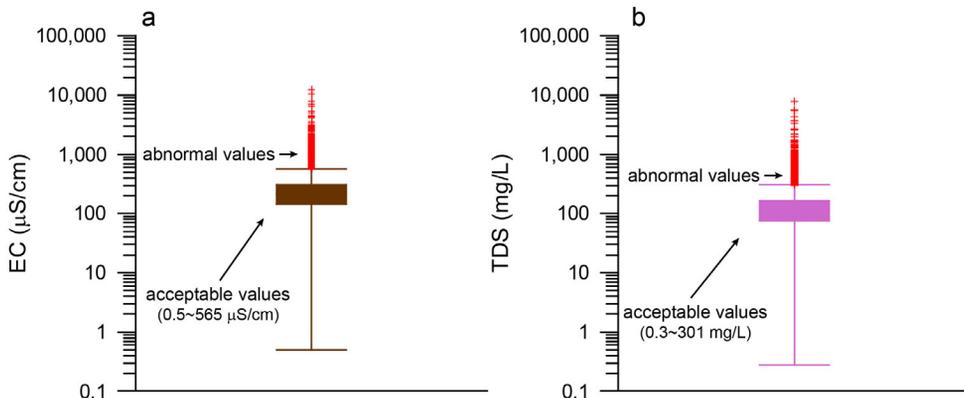


Fig. 5. Estimation of valid ranges of EC (a) and TDS (b) of groundwater from 2010 to 2015 in Korea using Tukey box plot.

CB 계산 시 주 용존 성분들의 농도는 당량으로 변환하여 계산한다. ΣAnion 과 ΣCation 각각 당량으로 변환된 주 음이온과 양이온 성분들 총합을 나타낸다. 보통 평형모델링 소프트웨어에서 기본적으로 허용하는 CB의 최대값은 30%이다(Allison *et al.*, 1991).

이번 연구에 수집된 자료의 전하균형은 -94.0 ~ 92.7%로 매우 넓은 범위를 보였으며 유의범위인 ± 0.3

이내에 들어가는 자료는 전체 자료의 78.0%였다(그림 6). 수집된 모든 자료와 유의범위에 들어온 자료를 이용하여 파이퍼 다이어그램을 그려 서로 비교하였다(그림 7). 두 자료 모두 유사한 영역에 도시가 되어 뚜렷한 차이를 보이지 않았다. 그러나 전하균형이 $\pm 30\%$ 이내에 들어가는 일부 시료에서 $\text{Na}^+ + \text{K}^+$, SO_4^{2-} 및 Cl^- 의 비율이 매우 높거나 HCO_3^- 의 비율이 매우 낮은 시료는 이상값으로 추정되며 NH_4^+ 와 PO_4^{3-} 와 같은 성분들이 분석되지 않아 전하균형이 $\pm 30\%$ 이내로 들어왔을 가능성이 있지만 이를 확인하는 것이 불가능하여 이번 연구에서는 이상값을 구별할 수 있는 방안을 제시하지 못하였다. 추후 이와 관련된 추가적인 연구가 수행될 필요가 있다.

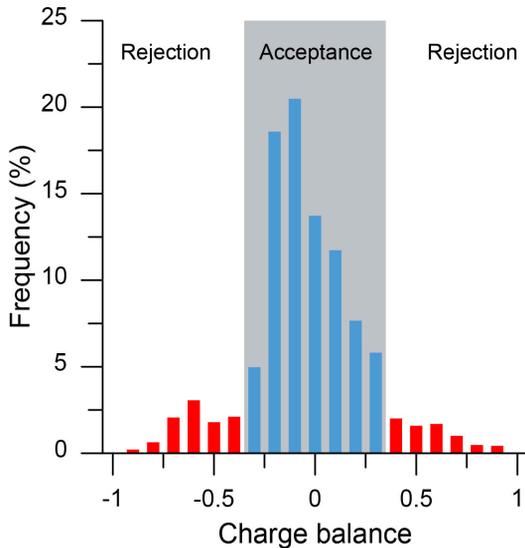


Fig. 6. Distribution of the charge balances of the dissolved components in the groundwater from 2010 to 2015 in Korea.

3.5 지하수 수질 데이터베이스 내 자료의 신뢰성 확보 방안

이번 연구에서 국내에서 운영되는 지하수 수질 데이터베이스 중 일부를 수집하여 이론적 판단 기준과 통계적 판단 기준으로 자료의 신뢰성을 평가하였다. 이론적 판단 기준에 부합되지 않아 일부 자료들은 기각하였으나 대부분의 자료들은 유의범위에 들어와 이번 연구에서 수집된 자료들의 신뢰성이 비교적 높은 것으로 평가되었다. 그러나 동일 시료에 대해서 현장수질항목과 화학조성의 유의성을 평가하여 한 항목이라도 유의범위에 포함되지 않는 자료를 기각했을 때 활용이 가능한 자료의 양은 좀 더 줄어들 것으로 판단된다.

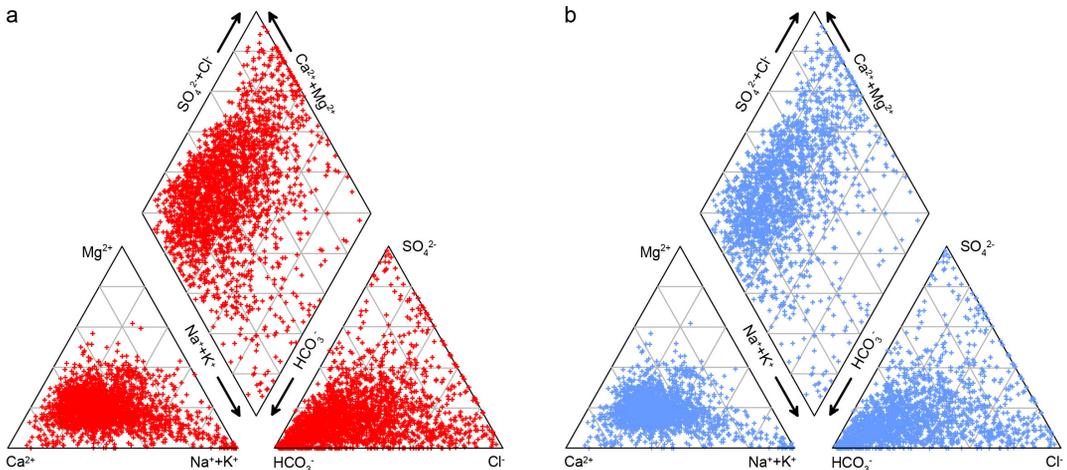


Fig. 7. Piper diagrams of groundwater in Korea from 2010 to 2015 (a; all data, b; data with $|\text{C.B.}| < 30\%$).

이번 연구에서 지하수 수질 자료가 유의범위를 벗어나는 원인을 세 가지로 구분하였다. 첫째로 자료 기록 시 발생하는 오류이다. 특히 수온이 100°C가 넘고 pH가 14이상 측정된 자료가 등록되어 있었다. 국내 석모도에서 온천의 수온이 68.6°C가 보고된 사례는 있지만 석모도는 이번 연구에 포함되지 않는 지역이다. 또한 자연상태의 물에서 pH가 14 이상은 존재하지 않으며 측정 장비에서도 측정되지 않는 수치이다. 따라서 데이터베이스 내에서 이상값이 입력되었을 때 시스템에서 오류를 알려주거나 보정해 줄 수 있는 기술개발이 필요하다. 둘째는 측정 장비 전극의 이상으로 인해 발생하는 오류이다. 수온, pH, EC 및 ORP 전극은 소모품이어서 일정 기간 사용한 후에는 적시에 교체를 해 주어야 한다. 그러나 전극의 이상이 발생하더라도 이를 인지하는 것이 어려워 지속적으로 사용하는 사례가 있다. 이를 해결하기 위해서는 정기적으로 또는 현장측정 전에 각 항목의 표준용액을 이용하여 전극의 상태를 확인하는 것이 필요하며 유의범위를 벗어나는 경우에 즉시 표준용액으로 확인하고 이상이 발견되면 교체하는 것이 필요하다. 셋째는 전문지식의 부족이다. 지하수 시료를 채취하고 수질을 측정하는 과정에서 오염이 발생할 가능성이 매우 높다. 오염의 가능성을 줄이기 위해서는 시료채취 및 수질측정과 관련된 기본적인 교육을 이수하거나 이와 관련된 경험이 필요하다. 또한 시료의 채취와 이동 시 오염이 발생되지 않았더라도 화학분석 전까지 시료를 올바르게 보관하는 것은 매우 중요하다.

위에서 기술한 것 이외에도 발생할 수 있는 오류들이 있으며 이로 인하여 자료의 신뢰성은 저하될 수 있다. 그러므로 오류들을 시스템에서 보완할 수 있도록 관련 매뉴얼을 만들고 이에 대한 정기적인 교육을 실시하여 각 단계에서 발생할 수 있는 오류를 줄이는 것이 필요하다. 또한 최근까지 수집된 모든 자료의 신뢰성을 평가하고 이를 통합적으로 관리할 수 있는 데이터베이스 구축이 필요하다.

4. 결론

국내에서는 각 분야별로 지하수 데이터베이스가 운영되고 있다. 데이터베이스에 많은 자료가 등록되어 있지만 수질자료는 많이 부족하고 그나마 구축된

수질 자료의 신뢰성이 확보되지 않아 자료의 사용이 제한되었다. 이 연구에서는 이론적 판단 기준과 투키 박스 도시법에 근거한 통계적 판단 기준으로 데이터베이스 내 자료의 신뢰성을 판단하고 유의범위를 제시하였다. 그 결과 이론적 판단 기준에 따라 각각된 값이 많지는 않았지만 분명 존재하였으며, 통계적 판단 기준에 따라 이상값으로 분류되어 자료의 재검토가 요구되는 것도 상당량 되었다. 현장수질항목의 유의수준은 60.0 ~ 97.7%였으며 약 24,000 여 개 자료의 통계값으로부터 계산된 수온, pH, ORP, EC 및 TDS의 유의범위는 각각 11.0 ~ 21.7°C, 5.1 ~ 8.6, -121 ~ 218 mV(보정이 필요함), 0.5 ~ 565 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 및 0.3 ~ 301 mg/L이다. 유의범위를 벗어나 각각된 자료들은 주로 데이터베이스 등록 시 발생한 오류 때문인 것으로 해석하였으며 측정 장비의 이상과 전문지식의 부족도 문제가 된 것으로 판단하였다. 따라서 데이터베이스 내 자료의 신뢰성을 확보하기 위해서는 관련 매뉴얼을 작성하고 정기적인 교육을 통해 각 단계에서 발생할 수 있는 오류를 최소화하는 것이 필요하다. 또한 데이터베이스 시스템에서 각 항목의 유의범위를 기준으로 오류 발생 시 이를 해결할 수 있는 기술개발도 필요하다.

사 사

이 연구는 2015년 강원대학교 대학회계 학술연구 조성비로 연구하였다(관리번호: 520150428). 이 연구를 수행할 수 있도록 지하수 수질 데이터베이스를 구축 및 운영하시는 분들께 감사의 마음을 전한다. 또한 유익한 조언으로 논문의 질을 향상시키는데 도움을 주신 박유철 교수님과 이성순 박사님께 감사드린다.

REFERENCES

- Allison, J.D., Brown, D.S. and Novo-Gradac, K.J., 1991, Minteqa2/Prodefa2, a geochemical assessment model for environmental system: Verson 3.0 user's manual. EPA/600/3-91/021, 107 p.
- Baas-Becking, L.G.M., Kaplan, I.R. and Moore, D., 1960, Limit of the natural environment in terms of pH and oxidation-reduction potentials. *Journal of Geology*, 68, 243-284.
- Garrels, R.M. and Christ, C.L., 1965, *Solution, minerals*

- and equilibria. Harper and Row, New York, 450 p.
- Hawkes, H. and Webb, J., 1962, Geochemistry in mineral exploration. Harper and Row, New York, 283 p.
- Kim, K.H., Jeong, Y.J., Jeong, C.H. and Keisuke, N., 2008, Hydrogeochemical, stable and noble gas isotopic studies of hot spring waters and cold groundwaters in the Seokmodo hot spring area of the Ganghwa Province, South Korea. *Economic and Environmental Geology*, 41, 15-32 (in Korean with English abstract).
- Langmuir, D., 1997, *Aqueous Environmental Geochemistry*. Prentice-Hall, New Jersey, 600 p.
- Lee, J.Y. and Song, S.H., 2007, Evaluation of groundwater quality in coastal areas: Implications for sustainable agriculture. *Environmental Geology*, 52, 1231-1242.
- Miller, R.L., Bradford, W.L. and Peters, N.E., 1988, Specific conductance: Theoretical considerations and application to analytical quality control. *USGS Water-Supply Paper*, 2311, 16 p.
- Moon, G.Y., Yu, J.Y. and Noh, J.H., 2014, Potential pathfinder in the stream water for the exploration of Li deposits in Wangpiri area. *Journal of the Geology Society of Korea*, 50, 215-230 (in Korean with English abstract).
- National Climate Data Service System (NCDSS), 2017, sts.kma.go.kr (March 9, 2017).
- National Groundwater Information Center (NGIC), 2017, www.gims.go.kr (March 9, 2017).
- National Institute of Environmental Research (NIER), 2012, Study of enhancement of data release system in water quality monitoring stations and real-time monitoring techniques. National Institute of Environmental Research, NIER-SP2013-005, 88 p.
- Nordstrom, D.K., 1982, Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals. In: Kittrick, J.A., Fanning, D.S. and Hossner, L.R.(eds.) *Acid sulfate weathering*, Soil Science Society of America, Madison, p. 37-56.
- Park, Y., Lee, J.Y., Kim, J.H. and Song, S.H., 2012, National scale evaluation of groundwater chemistry in Korea coastal aquifers: Evidences of seawater intrusion. *Environmental Earth Sciences*, 66, 707-718.
- Reimann, C., Filzmoser, P. and Garrett, R.G., 2005, Background and threshold. *Science of The Total Environment*, 346, 1-16.
- Rural Groundwater Net (RGN), 2017, www.groundwater.or.kr (March 9, 2017).
- Sharp, R.P., 1988, *Living Ice: Understanding Glaciers and Glaciation*. Cambridge University Press. p. 27. ISBN 0-521-33009-2.
- Stumm, W. and Morgan, J.J., 1996, *Aquatic chemistry; Chemical equilibria and rates in natural waters 3th*. John Wiley and Sons, New York, 1022 p.
- Tennant, C.B. and White, M.L., 1959, Study of the distribution of some geochemical data. *Economic Geology*, 54, 1281-1290.
- Tukey, J.W., 1977, *Exploratory data analysis*. Addison-Wesley, 688 p.
- United State Environmental Protection Agency (USEPA), 2017, www3.epa.gov (March 24, 2017).
- Yi, M.J., Lee, J.Y., Kim, G.B. and Won, J.H., 2005, Analysis of abnormal values obtained from national groundwater monitoring stations. *Journal of Soil and Groundwater Environment*, 10, 65-74 (in Korean with English abstract).
- Yu, J.Y. and Heo, B., 2001, Dilution and removal of dissolved metals from acid mine drainage along Imgok creek, Korea. *Applied Geochemistry*, 16, 1041-1053.

Received : April 4, 2017
 Revised : April 21, 2017
 Accepted : April 24, 2017